

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011932632 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-349542/ 199831

XRAM Acc No: C98-108066

XRPX Acc No: N98-272803

**Production of membrane-electrode units for fuel cells etc. - comprises coating electrodes with insoluble, swellable, conductive gel to provide intimate contact between membrane and electrodes**

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU )

Inventor: FREY H; LEDJEFF-HEY K; MUELHAUPT R; NOLTE R; ZERFASS T

Number of Countries: 019 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19653484	A1	19980625	DE 1053484	A	19961220	199831 B
WO 9828810	A1	19980702	WO 97DE3009	A	19971219	199832

Priority Applications (No Type Date): DE 1053484 A 19961220

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19653484	A1	13		H01M-008/10	
WO 9828810	A1 G			H01M-008/10	

Designated States (National): JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC

NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19653484 A

A process for the production of membrane-electrode units for electrochemical cells with a solid electrolyte membrane between two electrodes, in which ion- or proton-conducting gel particles (22) which are insoluble but swellable with a swelling agent are deposited to form the connection between membrane (21) and electrodes (23). Adaptation to the surface contours of (21) and (23) is achieved by adjusting the viscoelastic properties of the gel, its flow properties and the mobility of the gel particles against each other.

Also claimed is a membrane-electrode unit obtained by this process, with electrodes (23) on both sides of a solid electrolyte membrane (21) and a swellable, insoluble, conductive gel (22) between (21) and (23).

USE - In fuel cells or electrolyser outfits (claimed).

ADVANTAGE - Enables the production of membrane-electrode units with better adaptation/connection between membrane and electrodes and without causing damage by high pressure and temperature. This ensures very good electrical contact and maximum voltage yield.

Dwg.4/5

Title Terms: PRODUCE; MEMBRANE; ELECTRODE; UNIT; FUEL; CELL; COMPRISE; COATING; ELECTRODE; INSOLUBLE; SWELLING; CONDUCTING; GEL; INTIMATE; CONTACT; MEMBRANE; ELECTRODE

Derwent Class: A85; J03; L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-008/10

International Patent Class (Additional): C25B-009/00; C25B-011/20

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-S02; A12-E06; J03-B; L03-E04

Manual Codes (EPI/S-X): X16-C01C; X16-E06A

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; G1990 G1978 D01 7A G2324 D19 D18 D31 D76 D50 D60 D69 D86 F21  
B- 3A Br; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799; S9999 S1365; M9999  
M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; H0000;  
P0442-R P0044 D01 D18

\*002\* 018; D01 D18-R F61; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799; S9999

S1365; M9999 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456;  
 H0293; P1490-R F61 D01  
 \*003\* 018; D01 D18-R F34 F61; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799;  
 S9999 S1365; M9999 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514  
 S1456; H0293; P1047 P0964 P1490 H0260 F34 F61 D01  
 \*004\* 018; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799; S9999 S1365; M9999  
 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; P0997 P0964  
 H0293 F34 D01 D18  
 \*005\* 018; D01 D18-R F23 F34; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799;  
 S9999 S1365; M9999 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514  
 S1456; H0293; P1014-R P0964 P1149 H0260 F23 F34 D01  
 \*006\* 018; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53; M9999 M2062; M9999  
 M2460; M9999 M2799; S9999 S1365; M9999 M2391; M9999 M2700; S9999  
 S1456-R; S9999 S1514 S1456; H0000; H0011-R; M9999 M2222-R; P1741  
 \*007\* 018; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799; S9999 S1365; M9999  
 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; P0793 H0293  
 D01 D22 D45 F17  
 \*008\* 018; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799; S9999 S1365; M9999  
 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; P0806 H0293  
 D01 D22 D41 D42 F15 F34  
 \*009\* 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; M9999 M2222-R;  
 S9999 S1365; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; P1150  
 \*010\* 018; P1423 F88 Si 4A; S9999 S1365; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456  
 \*011\* 018; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36 F35 D60; H0000  
 ; H0011-R; S9999 S1365; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; P0088  
 \*012\* 018; G0851 G0840 G0817 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D54 D58 D76  
 D90; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
 D88; M9999 M2062; M9999 M2460; M9999 M2799; S9999 S1365; M9999  
 M2391; M9999 M2700; S9999 S1456-R; S9999 S1514 S1456; H0022 H0011;  
 H0022 H0011; H0022 H0011; H0022 H0011; H0022 H0011; H0022 H0011;  
 H0022 H0011; H0022 H0011; M9999 M2073; M9999 M2073; M9999 M2073;  
 M9999 M2073; M9999 M2073; M9999 M2073; M9999 M2073; M9999 M2073;  
 M9999 M2073; P1741 ; P1774 ; P1785  
 \*013\* 018; ND01; ND09; Q9999 Q7409 Q7330; Q9999 Q7410 Q7330; K9483-R;  
 K9676-R; N9999 N7147 N7034 N7023; Q9999 Q7114-R; B9999 B3383-R  
 B3372; B9999 B3452-R B3372; B9999 B3269 B3190; B9999 B3838-R B3747;  
 B9999 B3554-R; B9999 B3656 B3554; Q9999 Q7396 Q7330; B9999 B3394  
 B3383 B3372; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B3463 B3452 B3372  
 \*014\* 018; P- 5A S- 6A 7A-R; H0157  
 Derwent Registry Numbers: 0245-U; 0273-U; 1287-U; 1532-U; 1779-U



⑩ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 53 484 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 8/10**  
C 25 B 11/20  
// C08F 12/16, 12/08,  
14/00

② Aktenzeichen: 196 53 484.4  
③ Anmeldetag: 20. 12. 96  
④ Offenlegungstag: 25. 6. 98

**DE 196 53 484 A 1**

⑦ Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE  
  
⑦A Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

⑦Z Erfinder:  
Ledjeff-Hey, Konstantin, Dr., 79379 Müllheim, DE;  
Nolte, Roland, Dr., 79211 Denzlingen, DE; Zerfaß,  
Torsten, Dipl.-Chem., 55743 Idar-Oberstein, DE;  
Frey, Holger, Dr., 79312 Emmendingen, DE;  
Mülhaupt, Rolf, Prof. Dr., 79117 Freiburg, DE

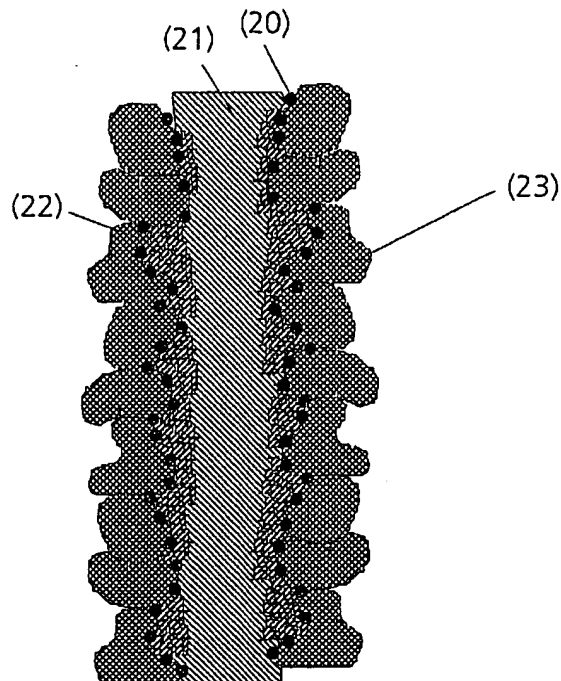
⑥⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 1 95 35 086 A1  
DE 26 43 946 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten und eine so hergestellte  
Membran-Elektroden-Einheit

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Membran-Elektroden-Einheiten für elektrochemische Zellen und den Aufbau einer elektrochemischen Zelle mit  
verbesserter Anbindung der Elektroden an die als Fest-  
elektrolyt ausgebildete Ionenaustauschermembran, die in  
Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEM) oder Elektroly-  
seuren verwendet werden können. Erfindungsgemäß er-  
folgt die Anbindung der Elektroden an die Ionenaustau-  
schermembran in der Form, daß Ionen- und protonenleit-  
fähige Gelpartikel zwischen die Membran und die kataly-  
tisch aktive Oberfläche der Elektroden eingebracht wer-  
den. Als Quellmittel sollen quellbare, jedoch nicht lösliche  
Gelpartikel aufgebracht werden, wobei durch die Einstel-  
lung der viskoelastischen Eigenschaften der Gelpartikel  
die Fließfähigkeit und die Verschiebbarkeit der Partikel  
gegeneinander, eine Anpassung an die Oberflächenkon-  
turen von Membran und Elektroden erreicht wird.



**DE 196 53 484 A 1**

A. 1 A0

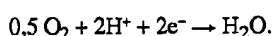
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für elektrochemische Zellen und den Aufbau einer elektrochemischen Zelle mit verbesserter Anbindung der Elektroden an die als Festelektrolyt ausgebildete Ionenaustauschermembran, die in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEM) oder Elektrolyseuren verwendet werden können.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Zellen, die systematisch betrachtet aus zwei getrennten Elektroden gebildet sind, zwischen denen ein Elektrolyt, der die Aufgabe des Ionentransportes zwischen diesen beiden Elektroden erfüllt, angeordnet ist und elektrochemische Reaktionen (Oxidation und Reduktion) räumlich getrennt ablaufen. Dabei wird an die Anode ein Brennstoff und an die Kathode ein Oxidationsmittel kontinuierlich herangeführt und die jeweilige elektrochemische Reaktion läuft örtlich getrennt ab. Zwischen den beiden Elektroden wird durch diese elektrochemischen Reaktionen eine elektrische Potentialdifferenz erzeugt.

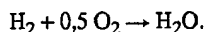
Ein typisches Beispiel für eine solche Elektrodenreaktion erfolgt bei einer Wasserstoff-/Sauerstoff-Brennstoffzelle. Bei einer solchen Brennstoffzelle wird an die Anode Wasserstoff und an die Kathode Sauerstoff herangeführt. Dabei erfolgt an der Anode eine Wasserstoff-Oxidation mit



und an der Kathode eine Sauerstoff-Reduktion mit



Das ergibt eine Gesamtreaktion



Die an der Zelle abgreifbare Leerlaufspannung liegt dabei im Bereich von ca. einem Volt. Bei neueren Entwicklungen von solchen Brennstoffzellen werden als Elektrolyten polymere Festelektrolyten eingesetzt. So aufgebaute Zellen verzichten auf flüssige Elektrolyte, wie beispielsweise wässrige Laugen oder Säuren und verwenden als Elektrolytprinzip eine ionenleitfähige Polymermembran. Bei solchen Brennstoffzellen werden die Elektroden und Polymermembran als Membran-Elektroden-Einheit (MEE) bezeichnet. Solche Membran-Elektroden-Einheiten werden neben den Brennstoffzellen auch in Elektrolyseuren eingesetzt, bei denen Wasser durch Anlegen einer äußeren Spannung elektrochemisch in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird.

Zur Beschleunigung der Reaktionen an den Elektroden werden geeignete Katalysatoren, insbesondere Platinmetalle in feinverteilter Form, eingesetzt. Die Katalysatorpartikel können dabei an eine elektrisch leitfähige, gasdurchlässige Struktur, beispielsweise Kohlenstoffpartikel oder ein Kohlefaserfilz (Elektrode) angebunden und andererseits an den ionenleitfähigen Festelektrolyten angebunden werden. Der Kontakt zu einem äußeren elektrischen Stromkreis, an dem die erzeugte Spannung abgegriffen werden kann, wird durch eine Stromableiterstruktur erreicht.

Für die Herstellung solcher Membran-Elektroden-Einheiten ist es bisher üblich die Katalysatorpartikel direkt auf die Membran bei hohem Druck und erhöhter Temperatur aufzupressen (M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Journal of Applied Electrochemistry 22 (1992) 1 bis 7).

Eine andere bekannte Möglichkeit zur Herstellung solcher Membran-Elektroden-Einheiten besteht darin, daß der Katalysator auf eine elektronisch leitfähige Diffusionsstruktur aufgebracht und diese trägergebundene Elektrode im Anschluß daran bei Druck und Temperatur auf eine Ionenaustauschermembran auf gepreßt wird (V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996), Seiten 297 bis 304). Dabei werden Temperaturen bis zu 125°C und Drücken von ca. 50 MPa über einen Zeitraum von zwei Minuten angewendet. Soweit dies möglich ist, erfolgt der Preßvorgang bei einer Temperatur oberhalb der Glasatemperatur der Polymermembran. Bei Temperaturen in diesen Bereichen wird das Membranmaterial erweicht und die Katalysatorpartikel können dabei zumindest teilweise leichter in das Membranmaterial eingedrückt werden, um einen innigen Kontakt zwischen Membranmaterial und dem trägergebundenen Katalysator zu sichern.

Werden im Gegensatz dazu die Elektroden nur auf die Membran aufgelegt, kann ein ausreichender Kontakt zwischen der Membran und den Elektroden nicht erreicht werden, da nur ein Teil der Katalysatorkörner auf den leitfähigen Diffusionsstrukturen einen direkten Kontakt mit der Membran erreichen. Dies ist der Tatsache geschuldet, daß die Oberflächen der Membran und Elektroden mikroskopisch nicht eben sind. Durch die entsprechend schlechte Anbindung können nur Strom-Spannungs-Werte in einer unbefriedigenden Größe abgegriffen werden.

Bei der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrensweise wirkt sich die Verwendung der hohen Drücke nachteilig auf die Membran aus, da diese mechanisch stark belastet wird. Dieser Effekt wird außerdem dadurch erhöht, daß bei entsprechend hohen Preßtemperaturen gearbeitet wird, um die Membran zu erweichen und diese dabei zusätzlich mechanisch anfälliger wird. Das Pressen bei relativ hohen Drücken und Temperaturen kann dann zu kleinen Löchern in der Membran führen. Eine so geschädigte Membran fällt während des normalen Betriebes der Brennstoffzelle entweder vollständig aus oder es können gefährliche Betriebszustände auftreten, da Wasserstoff und Sauerstoff in direkten Kontakt gelangen können und die Membran ihre Separationsfunktion nicht mehr ausreichend erfüllt.

Ein weiterer nachteiliger Effekt kann dadurch entstehen, daß Katalysatorpartikel durch die Membran gedrückt werden und die beiden Elektroden dadurch kurzgeschlossen werden, was ebenfalls zur Unbrauchbarkeit der Zelle führt.

Diese Nachteile können zum gegenwärtigen Zeitpunkt zumindest teilweise in Kauf genommen werden, da es bisher üblich ist, relativ dicke und dadurch entsprechend mechanisch belastbare Membranen (oberhalb 50 µm Membrandicke) zu verwenden.

Um die ionische Leitfähigkeit und den Wasserhaushalt der Membranen deutlich zu verbessern, geht die Tendenz aber

zur Verwendung wesentlich dünnerer Membranen, wobei die Dicke etwa im Bereich um 20 µm liegt. Werden die bisher bekannten Verfahren mit den hohen Drücken bei den relativ hohen Temperaturen auch bei solchen dünnen Membranen eingesetzt, ist zumindest die Wahrscheinlichkeit, daß die o.g. Beschädigungen und Gefahren auftreten wesentlich größer, als dies bei dem bisher üblicherweise verwendeten dickeren Membranen der Fall ist.

In der US 4,876,115 ist dann ein anderes Verfahren beschrieben, bei dem protonenleitfähiges Material über eine Elektrode dispergiert wird. Dadurch werden Teile der Trägermaterialien für den Katalysator bzw. Teile des Katalysators mit protonenleitfähigem Material ummantelt und es sollen die Zwischenräume zwischen Membranoberfläche und Katalysator- bzw. Trägermaterialoberfläche ausgefüllt werden.

Aus dem bereits genannten Artikel von V.A. Paganin u. a. im Journal of Applied Electrochemistry wird außerdem darauf hingewiesen, daß zur Herstellung der Elektroden eine Suspension von Kohlenstoffträgergestütztem Platin (Nafion)-Lösung und Isopropanol verwendet wird, um die Katalysatorschicht herzustellen. Dabei wird im Anschluß an das Verdampfen der Lösungsmittel eine "Tinte" in Isopropanol hergestellt, die auf eine vorbereitete Elektrode aufgebracht und getrocknet wird. Auch bei diesem Verfahren kann nur eine Teilbeschichtung des Träger-/Katalysatormaterials mit der protonenleitenden Nafion-Lösung in der Katalysatorschicht auf der Elektrode erreicht werden und eine die Oberflächenunebenheiten ausgleichende Anbindung von Membran- und Katalysatorschichtoberfläche im protonenleitenden Material ist nicht erreichbar.

Ausgehend hiervon ist es daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für elektrochemische Zellen und eine entsprechend ausgebildete Einheit vorzugeben, bei der die Anbindung der Elektroden an die als Elektrolyt ausgebildete Membran verbessert ist und Beschädigungen bei der Herstellung durch die Anwendung von Druck und Temperatur weitestgehend ausgeschlossen werden können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 für das Verfahren und die Merkmale des Anspruchs 19 für eine entsprechend ausgebildete elektrochemische Zelle gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich bei Verwendung der in den untergeordneten Ansprüchen enthaltenen Merkmale.

Erfindungsgemäß wird die Anbindung der Elektroden an die Ionenaustauschermembran dadurch verbessert, daß ionen- oder protonenleitfähige Gelpartikel zwischen die Membran und die katalytisch aktive Oberfläche der Elektroden eingebracht werden.

Dabei sollen mit einem Quellmittel quellbare, jedoch nicht lösliche Gelpartikel aufgebracht werden, wobei durch die Einstellung der viskoelastischen Eigenschaften der Gelpartikel die Fließfähigkeit und die Verschiebbarkeit der Partikel gegeneinander, eine Anpassung an die Oberflächenkonturen von Membran 21 und Elektroden 23 erreicht wird.

Die ionen- oder protonenleitende Vermittlersubstanz weist dabei nach der Erfindung folgende Eigenschaften auf:

- für den Ausgleich der verschiedenen Oberflächengeometrien von Membranen und Elektroden ist sie auf den jeweiligen Flächen nicht formstabil und verbindet die Membran und die Elektroden ionen- oder protonenleitend miteinander, ohne daß beim Zusammenfügen höhere Drücke oder Temperaturen eingesetzt werden müssen. Im günstigsten Fall kann auf eine solche mechanische Belastung vollständig verzichtet werden.
- Zur Sicherung der Langzeitstabilität ist das vorzugsweise zu verwendende ionen- bzw. protonenleitende Gel so ausgewählt, so daß es weder in die Membran noch in die Elektrode diffundieren kann. Damit wird gesichert, daß die hydrophobe Elektrode ihren hydrophoben Charakter beibehält.
- Obwohl das erfindungsgemäß zu verwendende Gel entsprechend quellfähig ist, soll es zur Vermeidung einer Viskositätserniedrigung, die ein Wegfließen zur Folge haben kann, nicht löslich sein. Insbesondere darf es nicht in Wasser löslich sein, da das in elektrochemischen Zellen entstehende Reaktionswasser zur Ausschwämmung des Gels aus dem Membran-Elektroden-Verbund führen könnte.
- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Gele weisen chemische, elektrochemische und eine thermische Langzeitstabilität auf. Sie können bei den üblicherweise für PEM-Brennstoffzellen/Elektrolyseuren auftretenden Arbeitstemperaturen zwischen 20 und 95°C ohne weiteres über einen längeren Zeitraum eingesetzt werden. Sie sind gegenüber den in den elektrochemischen Zellen verwendeten Verbindungen resistent. Insbesondere besitzen sie eine Hydrolysestabilität und Stabilitäten gegenüber Sauerstoff, Luft, Wasserstoff, Kohlendioxid und Methanol. Die auftretenden Zellspannungen von ca. einem Volt im Brennstoffzellenbetrieb und ca. zwei Volt im Elektrolysebetrieb zersetzen das verwendete Material nicht elektrochemisch.
- Im gequollenen Zustand sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Gele in der Lage, die unterschiedlichen Oberflächengeometrien zwischen Membran und Elektroden auszugleichen und so eine sichere ionen- bzw. protonenleitende Verbindung erreicht werden kann. Auch die Katalysatorpartikel können in das Gel so eingebettet bzw. an Elektrode oder Membran angelagert werden, daß eine Kurzschlußgefahr ausgeschlossen wird.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es auf einfache und sichere Art möglich, unter Vermeidung des bisher erforderlichen Verpressens unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur einen sehr guten Kontakt herzustellen und eine maximale Spannungsausbeute zu sichern.

Das Gel ist entsprechend dem Verwendungszweck in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle oder einer Methanol-Sauerstoff-Brennstoffzelle auszuwählen. Dabei wird für eine Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle ein mit Hilfe von Wasser quellendes Gel und für eine Methanol-Sauerstoff-Brennstoffzelle ein mit einem Gemisch aus Wasser und Methanol quellendes Gel verwendet. Dabei kann der Sauerstoff für die oben beschriebenen Brennstoffzellen nicht nur als reiner Sauerstoff, sondern auch in Form von Luft zugeführt werden.

Die bisher genannten Anforderungen führen dazu, daß gängige Polyelektrolyte aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit nicht geeignet sind, obwohl sie eine gute Ionenleitfähigkeit zwischen Membran und Elektrode auch bei beliebigen Geometrien sichern würden. Die Wasserlöslichkeit dieser Polyelektrolyte würde aber im Dauerbetrieb dazu führen, daß sie aus der Zelle ausgeschwemmt und in die Membran oder eventuell die Elektrode eindiffundieren würden.

Erfindungsgemäß wird deshalb ein ionen- oder protonenleitfähiges, in den genannten Lösungsmitteln nicht lösbares

auf polymeren Gelkörpern basierendes Material verwendet und zwischen die Elektrolytmembran und die katalytisch aktive Oberfläche der Elektroden eingebracht. Die Quellfähigkeit führt dann dazu, daß eine nahezu vollflächige Verbindung der Oberflächen erreicht werden kann.

Als Gele sind insbesondere Polymere geeignet, die mit Wasser quellbar, jedoch nicht löslich sind. Eine hohe Quellbarkeit führt dazu, daß diese Gele relativ weich sind und sich dadurch an die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen anpassen können.

Solche Gele können auf der Basis chemischer aber auch physikalischer Netzwerke erhalten werden.

Gele auf Basis chemischer Netzwerke können einzelne Polymermoleküle sein, die durch chemische Bindungen miteinander verbunden sind. Ein solches Netzwerk kann durch eine Copolymerisation von Monomeren mit einer Doppelbindung (z. B. Styrol) mit vernetzenden Monomeren, die mehr als eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten (z. B. Divinylbenzol), erhalten werden. Bei einem solchen Polymernetzwerk sind die einzelnen Polymerketten durch chemische Bindungen miteinander verknüpft.

In ganz besonders günstiger Weise bestehen solche chemischen Netzwerke aus einem einzigen Molekül. Sie sind demzufolge ohne Veränderung des chemischen Aufbaus prinzipiell nicht lösbar.

Bei Gelen auf Basis physikalischer Netzwerke sind die einzelnen Polymermoleküle nur durch physikalische Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Sie sind demzufolge nicht aufgrund ihres chemischen Aufbaus quellbar und unlösbar, sondern diese Eigenschaften werden durch die bereits genannten physikalischen Wechselwirkungen erreicht. Dies kann beispielsweise durch das Vorhandensein einer bestimmten Anzahl bzw. Anordnung von Ionenaustauschergruppen, wie Sulfonsäuregruppen, erreicht werden. Hierbei ist es möglich, durch Einflußnahme auf die Konzentration oder Anordnung der Sulfonsäuregruppen die Wasseraufnahme und damit die Quellbarkeit zu beeinflussen.

Eine andere Möglichkeit für eine physikalische Vernetzung von Polymeren kann über kristalline Bereiche erreicht werden. Es ist bekannt, daß einige Polymere eine teilkristalline Struktur aufweisen, d. h. Bereiche besitzen, in denen die Polymerketten in regelmäßiger Anordnung geordnet nebeneinander liegen. Diese kristallinen Bereiche weisen in der Regel ein anderes Löslichkeitsverhalten auf, als die sogenannten amorphen Bereiche, in denen keine als Fernordnung der einzelnen Polymerketten vorliegt. Diese amorphen Bereiche sind den Lösemittelmolekülen (z. B. Wasser) in der Regel leichter zugänglich. Die kristallinen Bereiche sind im Gegensatz dazu schwerer lösbar, so daß diese als physikalische Vernetzungsstellen wirken und für die Nichtlöslichkeit des gesamten Polymers verantwortlich sein können.

Ein drittes Beispiel für eine physikalische Vernetzung ist die ionische Wechselwirkung. Bei kationenaustauschenden Polymeren (d. h. Polymere, die z. B. Sulfonsäuregruppen besitzen), insbesondere mehrwertige Kationen, wie Erdalkalkationen und Übergangsmetallkationen, können durch ionische Wechselwirkung mehrere Polymerketten miteinander vernetzt werden und die gewünschte Eigenschaft, nämlich die Nichtlösbarkeit wird gesichert.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Gelen müssen Ionen- bzw. Protonenaustauschergruppen vorhanden sein, um eine relativ große Menge an Quellmitteln aufnehmen zu können und dadurch weiche mechanische Eigenschaften mit hoher Leitfähigkeit zu gewährleisten. Solche Ionenaustauschergruppen können in wäßriger Umgebung sauer oder alkalisch reagieren. Beispiele für saure Funktionen sind z. B. Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, quartäre Ammoniumgruppen oder mit Phosphorsäure versetzte basische Polymere, wie Polybenzimidazole.

Beispiele für alkalische Funktionen sind z. B. Amine.

In wäßriger Umgebung werden durch die sauren Funktionen Protonen für die Ionenleitung und durch die basischen Funktionen Hydroxylionen für die Ionenleitung innerhalb des Gels zur Verfügung gestellt. Durch osmotische Effekte quillt ein solches ionenleitendes Gel in reinem Wasser, wobei mit zunehmender Wasseraufnahme das Gel weicher und formbarer wird. Durch gezielte Beeinflussung der Konzentration an Ionenaustauscherfunktionen kann die ionische Leitfähigkeit und die Wasseraufnahme reguliert werden. Mit steigender Konzentration an Ionenaustauscherfunktionen im Gel steigt auch die Ionenleitfähigkeit und die Wasseraufnahme und damit das Quellverhalten.

Da in Membran-Brennstoffzellen bevorzugt protonenleitende Membranen als Festelektrolyt verwendet werden, können auch protonenleitende Hydrogele (wie z. B. sulfonierte Poly(styrol-co-Divinylbenzol)-Gele) zwischen Membran und Elektroden aufgebracht werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle regelmäßigen oder unregelmäßigen Polymere, Polymermischungen oder Copolymere verwendet werden, die so mit ionisch dissoziierbaren Gruppen funktionalisiert sind, daß sie die oben definierten Hydrogele bilden und demzufolge unabhängig vom Rückgratmaterial des verwendeten Polymers sind. Die erfindungsgemäß ausgewählten Substanzen müssen über die vorgesehene Lebensdauer der elektrochemischen Zellen die bereits genannten Anforderungen erfüllen und insbesondere chemisch, elektrochemisch und thermisch stabil sein.

Bevorzugt werden als Polymerrückgrat Polyphenylene, Polyarylsulfone, Polyarylethersulfone, Polyarylether, Polyaryletherketone, halogenierte oder nicht halogenierte Polystyrole, Polybenzimidazole, Polybenzothiazole, Polybenzoxazole oder halogenierte Polyolefine verwendet.

Die Einführung der ionischen Gruppen kann beispielsweise mittels Sulfonierung der Basispolymere erfolgen. Eine solche Sulfonierung von Polyetheretherketonen zu wasserunlöslichen, jedoch quellbaren Produkten ist beispielsweise in EP 0 575 807 A1 beschrieben worden.

Dabei wird dort ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich Polyetheretherketone sehr hoch sulfonieren lassen, ohne wasserlöslich zu werden.

Die Herstellung von wasserunlöslichem Polyphenylenoxid wird von H. Fu, L. Jia, J. Xu in J. Appl. Polym. Sci. 51 (1994) auf Seiten 1399 bis 1404 beschrieben.

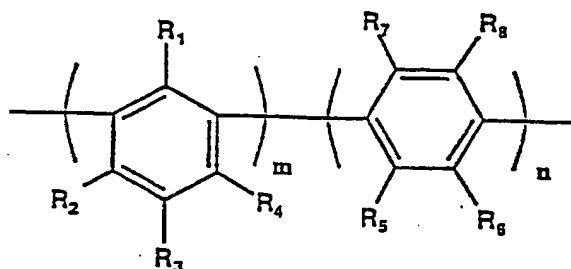
Eine mögliche Herstellung für wasserunlösliches Polyethersulfon ist von R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt in Journal of Membrane Science 83 (1993) auf Seiten 211 bis 220 beschrieben.

Bei der Sulfonierung der Basispolymere muß beachtet werden, daß der Sulfonierungsgrad nur so weit erhöht werden darf, daß noch keine Löslichkeit in Wasser erreicht ist, sondern das entsprechend sulfonierte Polymer nur in ausreichendem Maße quillt, um das unerwünschte Auflösen zu vermeiden.

So ist es in einer Ausführungsform der Erfindung möglich, ein aus aromatischen Einheiten bestehendes Copoly(m-

phenylen) der Struktur I als Polymerrückgrat mit einem Grad der Funktionalisierung mit ionisch dissoziierbaren Gruppen zu verwenden, bei dem das Material ein Hydrogel im bereits definierten Sinn bildet. Ionische Gruppen können statistisch über das Polymer verteilt sein oder vorzugsweise an bestimmten Wiederholungsseiten gebunden sein.

Struktur I



Der Struktur (I) entsprechende Polymere können statistisch, alternierend, segmentiert oder von anderer Ordnung sein. Die substituierten Reste R1 bis R8 können gleich oder verschieden sein und können Wasserstoff, Aryl, Oxyaryl, Thioaryl, Sulfonyl, Carbonyl, Oxyaryloxyaryl, Hydroxyl, Alkyl, Alkoxy oder ionisch dissoziierbare Gruppen sein. Als ionisch dissoziierbare Gruppen kommen insbesondere Sulfonyl ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), Carboxyl ( $-\text{COOH}$ ) oder Phosphoryl ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) in Betracht (vgl. Römpp's Chemie Lexikon). R2/R3 oder R3/R4 und/oder R5/R6 oder R7/R8 können außerdem annelierte Arylenringe sein.

Für die Synthese gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Einmal kann ein Copoly(m-phenylen) ohne ionische Gruppen mit solchen Gruppen versehen werden, wobei dies bevorzugt bei einer Sulfonierung erreicht wird.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die ionischen Gruppen schon bei der Polymerisation in den Monomeren enthalten sind. Die Synthese der Copoly(mphenylen)e kann durch eine regioselektive oder zumindest überwiegend regioselektive Kupplung bifunktionaler Aromaten nach einem der folgenden Prinzipien erfolgen:

Entsprechend der Elektronegativität der Substituenten X und Y kann man reduktive, oxidative oder redoxneutrale Aromatenkupplungen unterscheiden. Hierfür sind in der einschlägigen Fachliteratur eine Fülle von geeigneten Reaktionen bereits beschrieben.

Bei redoxneutralen Verfahren ist der Substituent X elektronegativer und der Substituent Y weniger elektronegativer als Kohlenstoff oder umgekehrt. Die Reaktion verläuft übergangsmetallkatalysiert unter Bildung des Salzes XY. Die hier auftretenden Prozesse wurden neben anderen von T. Yamamoto u. a. in Bulletin of the Chemical Society of Japan 51(7) (1978), Seiten 2091 bis 2097 für  $\text{X} = \text{Mg}, \text{Br}$  und  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$  oder von M. Rehahn u. a. in Makromol. Chem. 191 (1990) auf Seite 1991 für  $\text{X} = \text{B}(\text{OH})_2$  und  $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$  beschrieben.

Bei oxidativen Verfahren sind X und Y elektropositiver als Kohlenstoff (Wasserstoff, Metalle). Die Polymerisation wird dabei in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Bildung der Metallsalze durchgeführt. Ein entsprechendes Verfahren ist von Kovacic u. a. in Chem. Rev. 87 (1987) auf Seite 357 für  $\text{X}, \text{Y} = \text{H}$ ;  $\text{O}_x = \text{Cu}^{2+}$  beschrieben. Damit ist jedoch nur eine unzureichende Regioselektivität erhältlich und sie sind zur gezielten Synthese von Copoly(m-phenylen)en nicht geeignet.

Bei reduktiven Verfahren werden in Gegenwart eines Reduktionsmittels (insbesondere Zn, Mg, Mn) Aromaten mit elektronegativeren Substituenten X und Y polymerisiert. Als Substituenten X und Y sind von V. Percec u. a. in Macromolecules 29 (1996), Seite 3727 Cl, O-Tosyl,  $\text{O}-\text{SO}_2\text{CH}_3$  vorgeschlagen worden.

Als besonders geeignet hat sich die redoxneutrale Suzuki-Kupplung (palladiumkatalysierte redoxneutrale Kupplung von Arylboronsäuren und Arylhalogeniden) für die Synthese der Copoly(m-phenylen)e nach der Struktur (I) erwiesen, die auch von M. Rehahn u. a. in Makromol. Chem. 191 (1990), Seite 1991 genannt worden ist. Danach eignet sich  $\text{X} = \text{B}(\text{OH})_2$  und  $\text{Y} = \text{Br}$  oder umgekehrt. Die Suzuki-Kupplung sichert eine hohe Regioselektivität und eine Reihe von funktionellen Gruppen können toleriert werden. Dabei wird ein Zweiphasengemisch aus etwa gleichen Volumina eines Aromaten im Siedebereich von ca. 80 bis 130°C (wie z. B. Toluol oder Benzol) und einer wäßrigen Lösung einer Base (z. B. 1-2 molare Natriumcarbonatlösung) kräftig gerührt. Als Katalysator wird bevorzugt Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in Konzentrationen von 0,01 bis 2 Mol-%, insbesondere bei einer Konzentration zwischen 0,2 und 0,5 Mol-% bezogen auf die Boronsäuregruppen, eingesetzt. Die Reaktion erfolgt dann in siedender Mischung über einen Zeitraum zwischen einer und zwölf Stunden.

Unsubstituierte Copoly(m-phenylen)e fallen aufgrund ihrer Unlöslichkeit während der Reaktion aus. Ionisch dissoziierbare Gruppen können sofern nicht bereits in den Monomeren enthalten, vorzugsweise durch Sulfonierung in die Copoly(m-phenylen)e eingeführt werden. Als Sulfonierungsmethoden können die bekannten Umsetzungen mit konzentrierter Schwefelsäure, Oleum, einer Mischung aus Schwefelsäure und Thionylchlorid, Schwefeltrioxid oder eine Behandlung mit Chlorsulfonsäure verwendet werden. Entsprechend dem verwendeten jeweiligen Copoly(m-phenylen) können die geeigneten Sulfonierungsbedingungen durch Versuchsreihen mit zunehmend härteren Bedingungen ermittelt werden.

Copoly(m-phenylen)e der Struktur (I) können sehr schnell mit Chlorsulfonsäure in Chloroform sulfonieren. Dabei wird das im Chloroform als Stabilisator vorhandene Ethanol zunächst mit einem Überschuß an Chlorsulfonsäure umgesetzt und das Chloroform abdestilliert. Der Einfachheit halber kann das bei der Destillation anfallende, an der Luft rauchende, mit Chlorwasserstoff gesättigte Chloroform ohne weitere Vorbehandlung verwendet werden. Mit diesem Chloroform wird das Copoly(m-phenylen) suspendiert und unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von Chlorsulfonsäure im gleichen Lösungsmittel behandelt. Die Reaktion kann durch Quenchen mit Methanol gestoppt werden, wenn ein aus-

reichender Sulfonierungsgrad erreicht worden ist. Nach Aufarbeitung kann man in dipolaraprotischen Lösungsmitteln, wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid bei Erwärmung lösliche, sulfonierte Copoly(m-phenylen)e erhalten. Bei härteren Sulfonierungsbedingungen, beispielsweise durch mehrstündige Einwirkung von unverdünnter Chlorsulfonsäure, kann ein über  $\text{SO}_2$ -Brücken vernetztes unlösliches Duomer erhalten werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten können solche Hydrogele in Pulverform eingesetzt werden. Dabei sollte der mittlere Korndurchmesser in einem günstigen Bereich zwischen 10 nm bis 1 mm liegen. Aufgrund der Korngröße und Partikelstruktur ist es durch die dadurch mögliche Verschiebbarkeit der einzelnen Partikel gegeneinander gewährleistet, daß die erfindungsgemäßen Gelstrukturen unter dem Einfluß von Scherkräften sehr fließfähig sind. Diese Fließfähigkeit gewährleistet, daß eine gute Anpassung an die unterschiedlichen Oberflächengeometrien von Elektroden und Membranen erfolgt und eine gute Ionen- bzw. Protonenleitung gesichert wird. Die Applikation des pulverförmigen Hydrogels kann einmal trocken zwischen Membran und Elektroden erfolgen, wobei nach dem Einbau in eine elektrochemische Zelle eine Befeuchtung der trockenen pulverförmigen Partikel durch die Zufuhr befeuchteter Betriebsgase eine Volumenvergrößerung und Erweichung der Gelpartikel zusammen mit der Eigenschaft der Fließfähigkeit bewirkt. Nach der Befeuchtung ist eine optimale ionische Anbindung zwischen Membran und Elektrode gegeben.

Eine zweite Möglichkeit der Applikation der Pulver besteht darin, daß diese im bereits gequollenen Zustand als Paste auf die Membran und/oder die Elektroden aufgebracht werden und nachfolgend in die elektrochemische Zelle eingebaut werden. Durch leichten Druck beim Zusammenbau der elektrochemischen Zelle wird die ionische Anbindung erreicht.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Gele vor dem Zusammenbau von Membran und Elektroden bei der Elektrodenherstellung bzw. Elektrodenvorbereitung auf die Oberfläche der Elektrode aufzubringen. Die Beschichtung der Elektrodenoberfläche kann dabei mit einer Paste aus gequollenen Gelpartikeln folgen. Im Anschluß an eine Trocknung sind die Elektroden dann lager- und transportfähig und können bei Bedarf ohne jede zusätzliche Behandlung eingesetzt werden. Sie können einfach auf die Membran aufgesetzt und in die elektrochemische Zelle eingebaut werden. Beim Betrieb der elektrochemischen Zellen quellen die Gelpartikel durch das über die Gase zugeführte und durch die Zellreaktion produzierte Wasser auf und durch die so hervorgerufene Volumenvergrößerung und Erweichung wird die gewünschte optimale Anbindung zwischen Elektroden und Membran erreicht.

Obwohl mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine gute und ausreichende Anbindung zwischen Membran und Elektroden drucklos erreichbar ist, kann die Anbindung unter Druck und bei erhöhter Temperatur unter Berücksichtigung der Stabilität der jeweiligen Membran weiter verbessert werden. Dabei sind die erforderlichen Drücke und Temperaturen in einem Bereich, der weit unter dem bisher erforderlichen liegt.

Für den Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen können analoge Polymergele eingesetzt werden, die in Wasser-Methanol-Gemischen nicht löslich, jedoch quellbar sind, wie z. B. sulfonierte Poly(styrol-co-Divinylbenzol)-Gele.

#### Beispiele

Alle chemischen Reaktionen mit Ausnahme der Sulfonierungen wurden unter Stickstoff (Reinheitsgrad 99,99%) durchgeführt. Die verwendeten Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, aufgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden in p.a.-Qualität bezogen. Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Diethylether wurde über Natrium und Stickstoffatmosphäre 24 Stunden unter Rückfluß gekocht und unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert und aufbewahrt.

#### 1. Herstellung von m-Bromphenylboronsäure

m-Bromphenylboronsäure wurde aus m-Dibrombenzol synthetisiert. In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Blasenähler und Magnetrührer wurden 20 g (84,8 mmol) m-Dibrombenzol in 350 ml absolutem Ether auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. 53 ml n-Butyllithium (1,6 M Hexanlösung) wurden innerhalb von 15 min langsam zugetropft. Die Mischung wurde 1 Stunde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend in eine gerührte, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 60 ml (54,9 g, 528 mmol) Borsäuretrimethylester in 350 ml Ether überführt. 30 Minuten wurde weiter gekühlt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Dann wurden unter kräftigem Rühren 100 ml 2N Salzsäure hinzugefügt und 4 Stunden weitergerührt. Dabei klärte sich die organische Phase vollständig und ließ sich leicht von der viskosen wäßrigen Phase dekantieren. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit etwa 100 ml Ether ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden 5 mal mit 2N Natronlauge (jeweils 100 ml) extrahiert. Die Natronlauge wurde auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 6N Salzsäure bis auf pH 2 angesäuert, wobei beim Erreichen des sauren Bereiches die Bromphenylboronsäure ausfiel. Nach 24 Stunden wurde über eine Glasfilternutsche abgesaugt. Das Monomer wurde anschließend 2 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug in mehreren Versuchen zwischen 12 und 12,8 g (70–75%) Rohprodukt. Durch Umkristallisation aus Toluol konnten farblose Kristallnadeln erhalten werden.

#### 2. Herstellung von Poly(m-phenylen) aus m-Bromphenylboronsäure

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler mit Blasenähler und Magnetrührer wurden 2 g m-Bromphenylboronsäure aus Maßnahme 1 in 50 ml 2N Natriumcarbonatlösung gelöst. Die Mischung wurde durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Inertgas von Sauerstoff befreit. 50 ml Toluol wurden zugesetzt und der Katalysator (57 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium (0),  $4,9 \cdot 10^{-5}$  mol, 0,5 mol-%), gelöst in weiteren 20 ml Toluol zugesetzt. Anschließend wurde in einem Ölbad einer Temperatur von  $140$ – $150^\circ\text{C}$  unter Rühren 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mischung in 600 ml Methanol gegossen und mit 30 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Falls dabei keine Kohlendioxidentwicklung einsetzte, wurden 50–100 ml Wasser zugesetzt. Nach einstündigem Rühren wurde für 24 Stunden auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Während dieser Zeit sammelte sich das Polymer am Boden und wurde abfiltriert. Anschließend wurde mit viel Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichts-



konstanz getrocknet. Die typische Ausbeute beträgt 0,72 g (95% berechnet für  $(C_6H_4)_n$ ).

### 3. Herstellung eines Hydrogels aus sulfoniertem Poly(m-phenylen)

Die Sulfonierung erfolgte in Chloroform mit Chlorsulfonsäure als Sulfonierungsmittel. Zur Entfernung des in handelsüblichen Chloroform als Stabilisator enthaltenen Ethanol wurden 100 ml Chloroform mit 10 ml Chlorsulfonsäure versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Chloroform abdestilliert, wobei ein mit Chlorwasserstoff gesättigtes, an der Luft rauchendes Chloroform ohne Ethanol erhalten wird.

500 mg fein pulverisiertes Poly(m-phenylen) aus Maßnahme 2 wurden in 60 ml des so vorbehandelten Chloroforms suspendiert und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 20 ml Chlorsulfonsäure in 20 ml so vorbehandeltem Chloroform versetzt. Im Laufe der Zugabe entstand eine hellbraune, klare Lösung. Diese wurde vorsichtig unter Rühren in 500 ml Ethanol eingegossen, wobei das sulfonierte Poly(m-phenylen) ausfiel. Nach dem Absitzen wurde zunächst dekantiert und das Material durch Zentrifugation von restlicher Flüssigkeit getrennt. Es wurde dreimal mit Ethanol und anschließend viermal mit siedendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte. Durch Zentrifugation mit anschließendem Abpipettieren des überstehenden Wassers wurde ein pastöses Hydrogel erhalten. Dieses Hydrogel verfärbt pH-Indikatorpapier ausschließlich an den Berührungsstellen zwischen Hydrogel und Indikatorpapier. Die Rückseite und die umgebenden, durch aus dem Hydrogel aufgenommenes Wasser angefeuchteten Bereiche des Indikatorpapiers werden nicht verfärbt.

### 4. Herstellung und Einbau einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit

Je 100 mg des in Maßnahme 3 hergestellten Hydrogels wurden gleichmäßig jeweils auf der katalysatorbeschichtete Seite zweier Elektroden der Firma E-TEK Inc. (Platin-Belegung  $0,35 \text{ mg/cm}^2$ ) verteilt. Die Elektrodenfläche betrug  $10 \text{ cm}^2$ . Anschließend wurden die beschichteten Elektroden beidseitig auf eine Nafion®-115-Membran aufgelegt. Diese Anordnung wurde in eine Brennstoffzelle eingesetzt und in Betrieb genommen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Fig. näher beschrieben werden.

Dabei zeigt:

Fig. 1 schematisch den Aufbau einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle;

Fig. 2 eine schematische Darstellung einer herkömmlichen Anbindung zwischen Membran und Elektroden in einer Membran-Elektroden-Einheit durch bloßes Auflegen der Elektroden auf eine Membran;

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer Anbindung nach Fig. 2 nach einer Druck- und Temperatureinwirkung;

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäß ausgebildeten Membran-Elektroden-Einheit und

Fig. 5 ein Diagramm mit dem zeitlichen Verlauf der Stromdichte einer Brennstoffzelle mit einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit.

Die Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Wasserstoff-/Sauerstoff-Brennstoffzelle. Dabei wird an die Anode 1 Wasserstoff 2 und an die Kathode 3 Sauerstoff 4 herangeführt und es laufen die bekannten Reaktionen unter Bildung von Wasser 6 ab. Über die Elektroden 1 und 3 und eine Stromableiterstruktur 8 kann dann die an der Zelle auftretende Leerlaufspannung, die etwa bei einem Volt liegt, abgegriffen werden. Die beiden Elektroden 1 und 3 sind durch eine Polymerelektrolytmembran 5 (Festelektrolyt) getrennt.

Die Elektrodenreaktionen werden durch geeignete Katalysatoren beschleunigt und als Katalysatormaterial, insbesondere Platinmetalle in feinverteilter Form eingesetzt. Die Katalysatorpartikel 9 sind auf der einen Seite an eine elektrisch leitfähige, gasdurchlässige Struktur 7, beispielsweise Kohlenstoffpartikel oder ein Kohlefaservlies angebunden, die das eigentliche Elektrodenmaterial bilden und auf der anderen Seite an die Polymerelektrolytmembran 5 angebunden.

Die Fig. 2 und 3 zeigen nunmehr teilweise einen Schnitt durch eine Membran-Elektroden-Einheit, die auf herkömmliche Art und Weise hergestellt worden ist. In der Darstellung nach Fig. 2 wurden die Elektroden durch bloßes Auflegen auf die Polymerelektrolytmembran 12 hergestellt. Dadurch wird kein ausreichender Kontakt zwischen der Polymerelektrolytmembran 12 und den Elektroden erreicht, da nur ein Teil der Katalysatorkörner 10, die auf den leitfähigen Diffusionsstrukturen 11 aufgebracht sind, einen Kontakt mit der Polymerelektrolytmembran 12 haben. In der Darstellung ist sehr deutlich erkennbar, daß die Oberflächen der Membran 12 und der Elektroden 11 mikroskopisch betrachtet nicht eben sind und die Unterschiede durch die Katalysatorkörner 10 nicht ausgeglichen werden. Eine solche Zelle kann aufgrund der schlechten Anbindung zwischen Membran und Elektroden nur unzureichende Strom-Spannungs-Werte liefern.

Dies kann jedoch verbessert werden, wenn ein Verpressen mit erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird (Fig. 3). Dabei werden die Katalysatorkörner 15 zumindest teilweise in die Polymerelektrolytmembran 16 eingepreßt und die Anbindung wird dadurch verbessert. Bei dünnen Membranen 16 kann es jedoch dazu kommen, daß die Druckeinwirkung so groß wird, daß Katalysatorkörner 15, die jeweils einer unterschiedlichen Elektrode zugeordnet sind, sehr dicht aneinander gedrückt werden und es zu Kurzschlüssen oder Beschädigungen der Membran 16 kommen kann.

Die Fig. 4 zeigt nunmehr eine erfindungsgemäß ausgebildete Membran-Elektroden-Einheit. Dabei füllen gequollene, polymere Gelkörper 22 die Zwischenräume zwischen Membran 21 und Katalysatorpartikeln 20 aus, so daß nahezu alle Katalysatorkörner 20 auf der Oberfläche der Elektroden 23 an die Membran 21 leitend angebunden werden können.

In der Fig. 5 ist ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Stromdichte einer Brennstoffzelle mit einer erfindungsgemäß ausgebildeten Membran-Elektroden-Einheit wiedergegeben. Dabei erfolgte die Anbindung zwischen Elektroden und Membran ohne ein Verpressen bei Raumtemperatur. Die Brennstoffzelle wurde mit Wasserstoff und Sauerstoff bei normalem Druck und einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  betrieben. Der Betrieb der Brennstoffzelle erfolgte bei einer Spannung von 0,4 V und es wurde über einen Zeitraum von 140 Stunden eine Stromdichte von ca.  $0,35 \text{ A/cm}^2$  geliefert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Zellen mit einer zwischen

zwei Elektroden angeordneten Festelektrolyt-Membran, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Anbindung zwischen Membran (21) und Elektroden (23) ionen- oder protonenleitende, mit einem Quellmittel quellbare, jedoch nicht lösliche Gelpartikel aufgebracht werden, wobei durch die Einstellung der viskoelastischen Eigenschaften der Gelpartikel die Fließfähigkeit und die Verschiebbarkeit der Partikel gegeneinander, eine Anpassung an die Oberflächenkonturen von Membran (21) und Elektroden (23) erreicht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fließfähigkeit des Gels (22) so eingestellt wird, daß eine Anpassung an die Oberflächenkonturen von Membran (21) und den Elektroden (23) erreicht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Quellmittel Wasser verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Quellmittel ein Wasser-Methanol-Gemisch verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in das Gel (22) Katalysatorpartikel (20) eingelagert werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Basismaterial aus Polymerketten aufgebaute Gele (22) verwendet werden, deren Polymerrückgrat Polyphenylene, Polyarylsulfone, Polyarylethersulfone, Polyarylether, Polyaryletherketone, halogenierte oder nicht halogenierte Polystyrole, Polybenzimidazole, Polybenzothiazole, Polybenzoxazole, halogenierte Polyolefine, Polyarylsäuren, Polycarbosilane, Mischungen davon oder Copolymere davon enthalten.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere mit verankerten funktionellen Gruppen, wie Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Amino- oder quartäre Amoniumgruppen verwendet werden, um die Leitfähigkeit und Quellbarkeit des Gels (22) zu erreichen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere verwendet werden, die die funktionellen, leitfähigen Gruppen bereits im Basispolymer enthalten.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Basispolymer verwendet wird, in dem Polyacrylsäuren enthalten sind.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere verwendet werden, bei denen die funktionellen Gruppen bei einer Nachbehandlung der Basispolymere verankert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung der Basispolymere durch Sulfonierung und/oder Phosphorylierung und/oder Funktionalisierung durch Carboxygruppen von Polyphenylenen, Polyarylsulfonen, Polyarylethersulfonen, Polyarylethern, Polyaryletherketonen, Polystyrolen, Polybenzimidazolen, Polybenzothiazolen, Polybenzoxazolen oder Gemischen davon oder Copolymeren davon durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel (22) durch chemische Vernetzung nicht lösbar wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol vernetzte Polystyrole erhaltene Polymere verwendet werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gel (22), das durch physikalische Vernetzung erhalten wird, verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Anzahl und Anordnung der funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette, der Basispolymere so eingestellt wird, daß das Polymer quellbar, im Arbeitstemperaturbereich jedoch nicht löslich wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel (22) als trockenes Pulver zwischen Membran (21) und Elektroden (23) eingebracht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel (22) als gequollene Paste von Gelpartikeln zwischen Membran (21) und Elektroden (23) eingebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel (22) als gequollene Paste auf mindestens eine Elektrode (23) oder mindestens eine Seite der Membran (21) aufgebracht, anschließend getrocknet und die Elektroden (23) mit der Membran (21) verbunden werden.

19. Membran-Elektroden-Einheit hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen einer als Festelektrolyt ausgebildeten Membran (21), die beidseitig von Elektroden (23) eingefasst ist, ein ionen- oder protonenleitendes, mit einem Quellmittel quellbares, jedoch mit diesem nicht lösliches Gel (22) angeordnet ist.

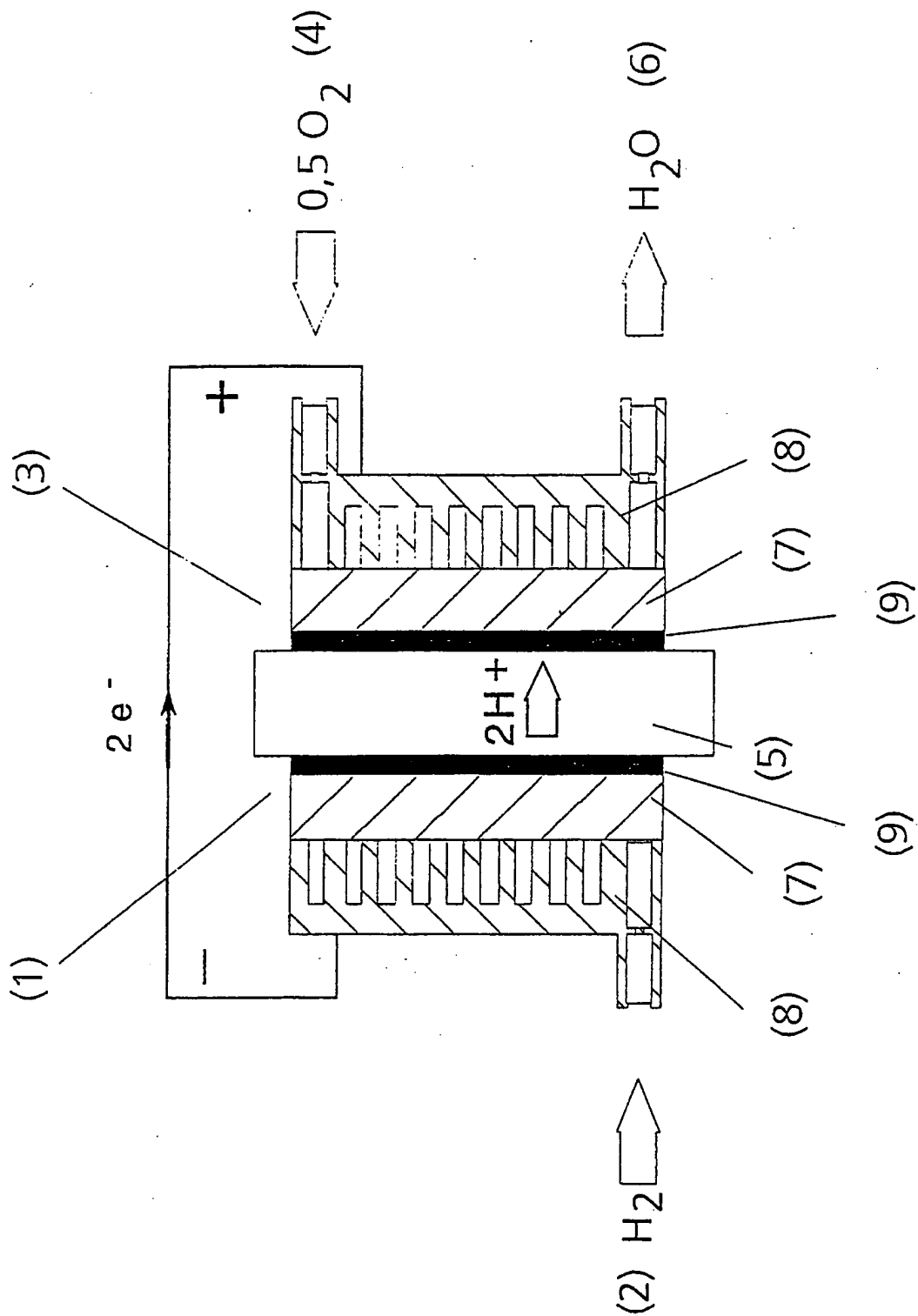
20. Verwendung einer Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 19 in Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren.

---

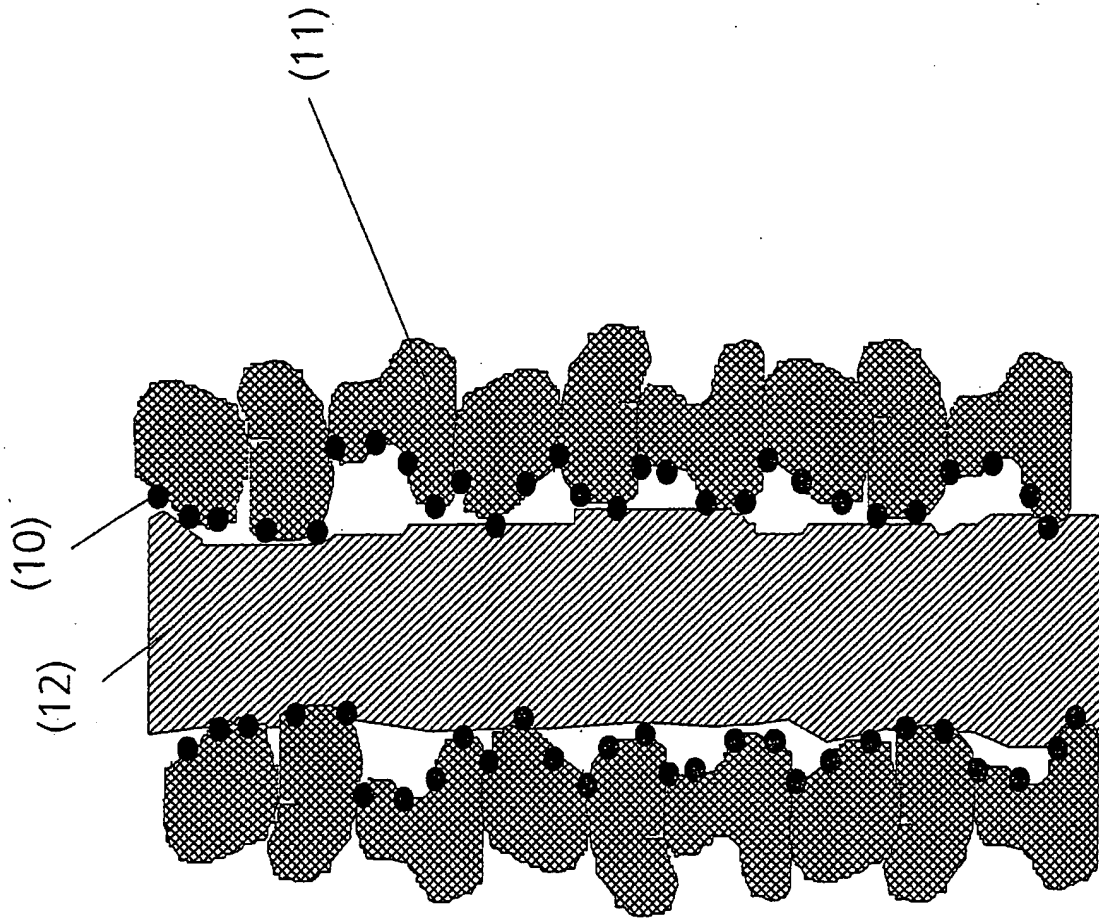
Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---

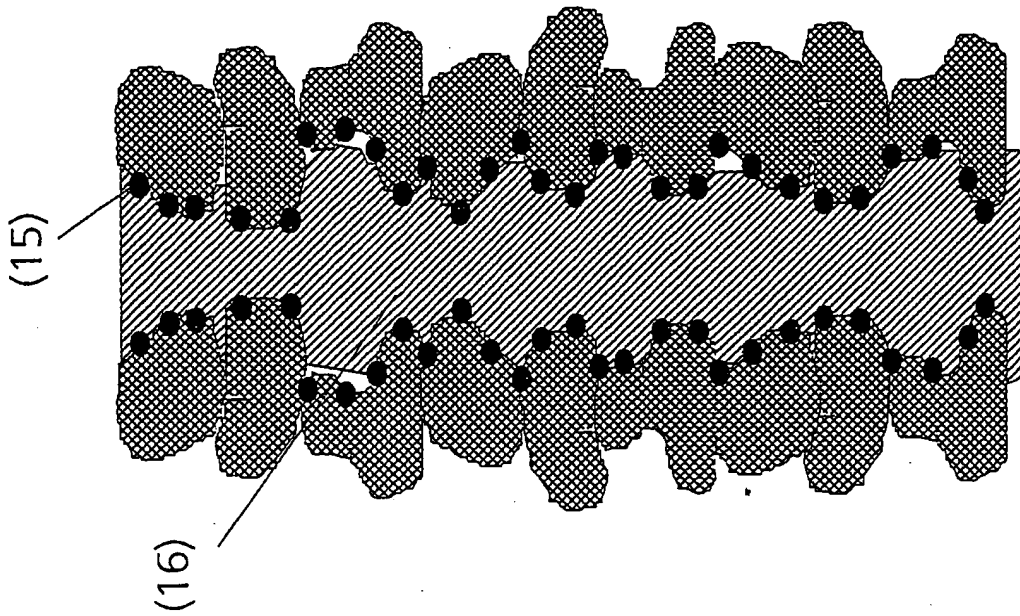
- Leerseite -



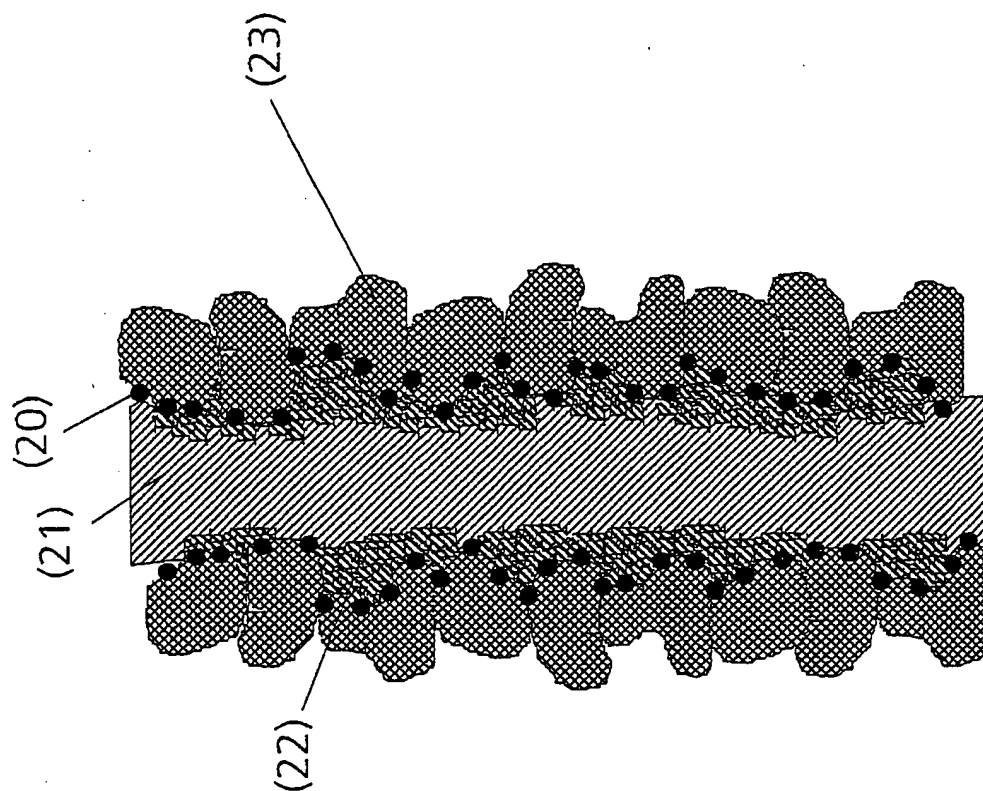
Figur 1



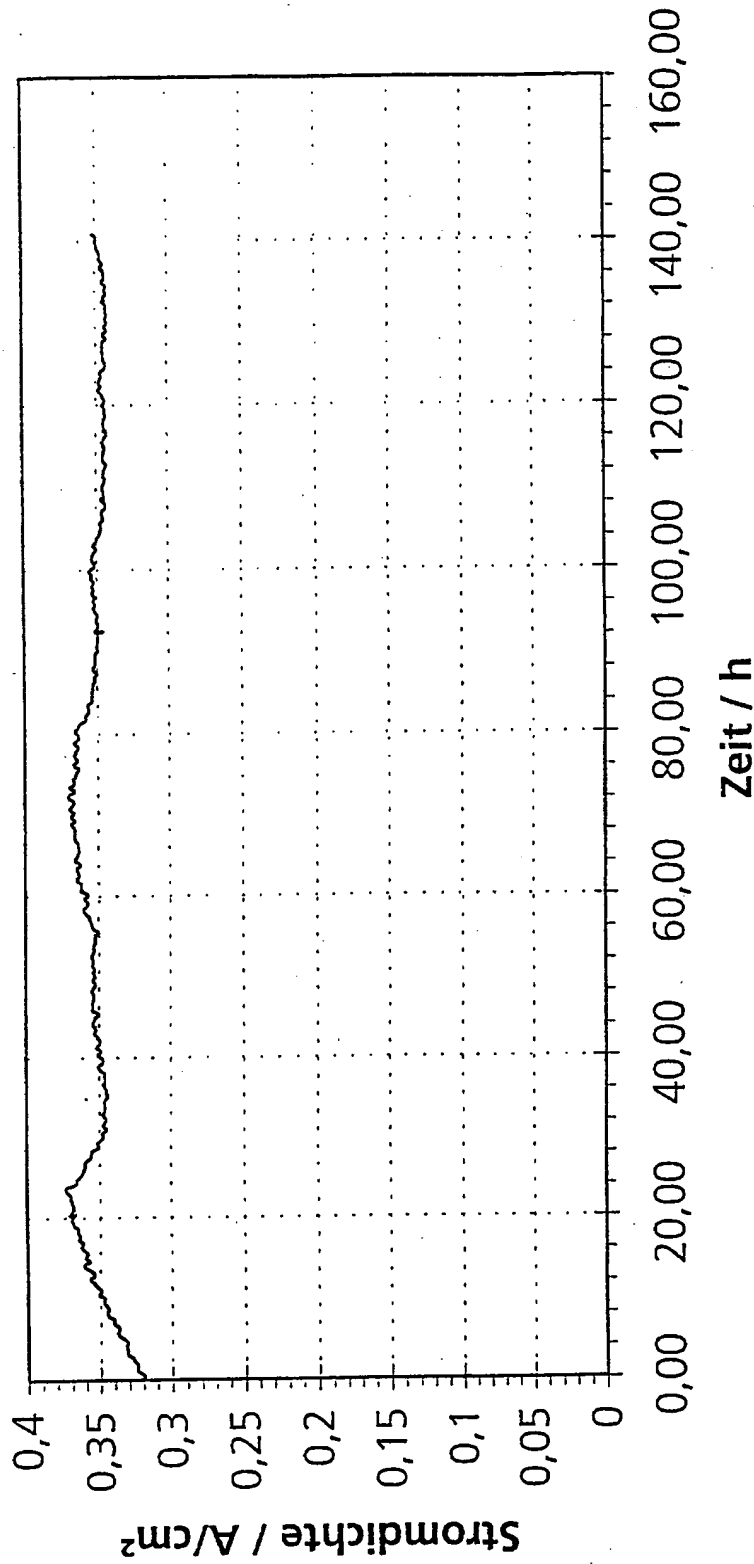
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**